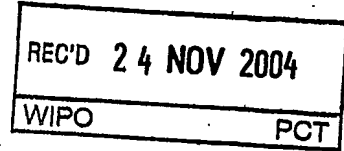


BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

**PRIORITY
DOCUMENT**

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)



Prioritätsbescheinigung über die Einreichung einer Patentanmeldung

Aktenzeichen: 103 46 157.4

Anmeldetag: 04. Oktober 2003

Anmelder/Inhaber: BASF Coatings AG,
48165 Münster/DE

Bezeichnung: Flüssige Rheologiehilfsmittel,
Verfahren zu ihrer Herstellung
und ihre Verwendung

IPC: C 09 D 5/04

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 21. Oktober 2004
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
Im Auftrag

Kehle

Best Available Copy

2. Oktober 2003

Flüssige Rheologiehilfsmittel, Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung

Die vorliegende Erfindung betrifft neue, flüssige Rheologiehilfsmittel.
5 Außerdem betrifft die vorliegende Erfindung ein neues Verfahren zur Herstellung von flüssigen Rheologiehilfsmitteln. Nicht zuletzt betrifft die vorliegende Erfindung die Verwendung der neuen, flüssigen Rheologiehilfsmittel und der nach dem neuen Verfahren hergestellten flüssigen Rheologiehilfsmittel, insbesondere für die Herstellung von
10 Beschichtungsstoffen, Klebstoffen und Dichtungsmassen.

Beschichtungsstoffe müssen nach ihrer Applikation eine sehr gute Standsicherheit aufweisen, damit sie die Herstellung vergleichsweise dicker Lackschichten und Lackierungen ermöglichen, ohne dass es hierbei
15 zu der äußerst störenden Läuferbildung insbesondere an senkrecht stehenden Substraten kommt.

»Läuferbildung« ist die Bezeichnung für das Absacken von aufgetragenen Beschichtungsstoffen an vertikalen oder geneigten Flächen, wodurch sich
20 ein unschönes Erscheinungsbild der resultierenden Beschichtungen ergibt. Tritt dieses Ablaufphänomen in größeren Bereich auf, wird es auch als »Gardinenbildung« bezeichnet. Im Allgemeinen unterscheidet man zwischen Läufern an Kanten, Ecken und Löchern (Initiatorpunkte) und dem großflächigen Absacken von Beschichtungen auf Flächen, was auch
25 als »Schieben« bezeichnet wird. Die Bildung von Läufern kann ihre Ursachen in einer falschen Zusammensetzung oder in einer falschen Applikation des Beschichtungsstoffs haben. Als »Läufergrenze« wird im Allgemeinen die Trockenfilmdicke des applizierten Beschichtungsstoffs in μm angegeben, oberhalb derer nach Spritzapplikation an einem senkrecht
30 stehenden, mit Löchern versehenen Blech die ersten Läufer auftreten (vgl.

hierzu auch Römpp-Online 2002, »Läuferbildung«, »Läufergrenze« und »Gardinenbildung«). Im Allgemeinen wird die Trockenfilmdicke oder Trockenschichtdicke des applizierten Beschichtungsstoffs, ab der an vertikalen oder geneigten Flächen die geschilderten Ablaufphänomene auftreten, als »Stabilitätsgrenze« bezeichnet.

In der Praxis stellen diese Ablaufphänomene ein schwerwiegendes Problem dar, da sie bei der industriellen Beschichtung komplex geformter dreidimensionaler Substrate, insbesondere bei der Automobilserienlackierung, die Prozesssicherheit erniedrigen und die Ausschussrate erhöhen. So besteht bei der Lackierung von Automobilkarosserien die Gefahr, dass bei der elektrostatischen Spritzapplikation (ESTA) an scharfen Kanten der Karosserien zu dicke Schichten aufgebaut werden. Wenn deren Dicke die Stabilitätsgrenze des betreffenden Beschichtungsstoffs überschreitet, kommt es bei der weiteren Verarbeitung, insbesondere bei der Trocknung und der thermischen Härtung zu den störenden Ablaufphänomenen. Andererseits darf die Viskosität der Beschichtungsstoffe nicht so hoch sein, dass bei der Applikation Probleme auftreten und kein guter Verlauf der applizierten Lackschichten mehr möglich ist.

Diese Probleme treten verstärkt bei Beschichtungsstoffen, insbesondere Klarlacken, mit hohem Festkörpergehalt auf, die von der Fachwelt auch als »High Solid Klarlacke« bezeichnet werden. Die Verwendung von Beschichtungsstoffen mit hohem Festkörpergehalt, insbesondere von High Solid Klarlacken, ist indes aus ökologischen Gründen vorteilhaft, weil sie bei der Applikation und der Härtung weniger leicht flüchtige organische Materialien emittieren. Gleichzeitig müssen auch diese Beschichtungsstoffe Lackierungen, insbesondere Klarlackierungen, liefern, die hinsichtlich des Glanzes, der Transparenz und Klarheit, der

Kratzfestigkeit, der Witterungsbeständigkeit und der Vergilbungsbeständigkeit allen Ansprüchen des Marktes genügen.

Dieses problematische Verhalten dieser Beschichtungsstoffe, insbesondere der High Solid Klarlacke, wird dadurch hervorgerufen, dass sie trotz eines niedrigen Lösemittelgehaltes niedrigviskos sein müssen, um durch die Spritzapplikation leicht applizierbar zu sein. Das bedeutet aber, dass im Gegensatz zu Beschichtungsstoffen mit höheren Lösemittelgehalten nur noch ein geringer Anstieg der Viskosität durch Verdampfen bei der Spritzapplikation eintreten kann. Dies macht eine Ausrüstung mit Rheologiehilfsmitteln grundsätzlich erforderlich.

Vergleichbare Probleme treten auch bei Klebstoffen und Dichtungsmassen, insbesondere solchen, die einen hohen Festkörpergehalt haben, auf.

Rheologiehilfsmittel zur Einstellung eines strukturviskosen Verhaltens (vgl. Römpf Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, 1998, »Strukturviskosität«, Seite 546) und sie enthaltende strukturviskose Beschichtungsstoffe sind seit langem bekannt. Insbesondere kann das rheologische Verhalten von Beschichtungsstoffen kann mit Hilfe von kristalline Harnstoffderivaten enthaltenden, flüssigen Rheologiehilfsmittel positiv beeinflusst werden. Diese Rheologiehilfsmittel, die häufig auch als Thixotropierungsmittel bezeichnet werden, werden bekanntermaßen aus Polyisocyanaten und Aminen in der Gegenwart von Zusatzstoffen in situ hergestellt. Beispielhaft wird hierzu auf die deutschen Auslegeschriften und Patentanmeldungen und das deutsche Patent DE 23 60 019 B 2, DE 23 59 9123 B 1, DE 23 59 129 B 1, DE 198 11 471 A 1, DE 27 51 761 C 2, DE 199 24 170 A 1, DE 199 24 172 A 1, DE 199 24 171 A 1, DE 100 42 152 A 1, DE 101 26 647 A 1 oder DE 101 26 648 A 1,

das europäische Patent EP 0 192 304 B 1 oder die Internationalen Patentanmeldungen WO 94/22968 A 1 und WO 00/37520 A 1 verwiesen.

Diese bekannten, flüssigen Rheologiehilfsmittel enthalten aber die
5 kristalline Harnstoffderivate lediglich in einer Menge von bis zu 10 Gew.-
%, bezogen auf ein Rheologiehilfsmittel. Dies bedeutet aber, dass eine
vergleichsweise großen Menge an flüssigem Rheologiehilfsmittel in die
Beschichtungsstoffe, insbesondere in die High Solid Klarlacke,
eingebracht werden muss, damit ein Gehalt an kristallinen
10 Harnstoffderivaten erreicht wird, der für die positive Beeinflussung des
rheologischen Verhaltens ausreichend ist. Durch die vergleichsweise
große Menge an flüssigem Rheologiehilfsmittel wird aber der
Festkörpergehalt der Beschichtungsstoffe in unerwünschter Weise
erniedrigt.

15 Man hat versucht, diesem Problem dadurch zu begegnen, dass man den
Gehalt der bekannten, flüssigen Rheologiehilfsmittel an kristallinen
Harnstoffderivaten weiter erhöht. Dies führt aber in den allermeisten Fällen
dazu, dass die betreffenden flüssigen Rheologiehilfsmittel kaum noch
20 fließfähig und daher nur noch schlecht oder gar nicht mehr verarbeitbar
sind.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, neue, flüssige
Rheologiehilfsmittel bereitzustellen, die mindestens ein Harnstoffderivat
25 und mindestens einen Zusatzstoff enthalten und die die Nachteile des
Standes der Technik nicht mehr länger aufweisen, sondern die auch bei
einem Gehalt an Harnstoffderivaten von mehr als 10 Gew.-%, bezogen auf
das neue, flüssigen Rheologiehilfsmittel, in einfacher Weise herstellbar,
fließfähig und leicht verarbeitbar sind.

30

Mit Hilfe der neuen, flüssigen Rheologiehilfsmittel sollen sich größere Mengen an Beschichtungsstoffen, Klebstoffen und Dichtungsmassen, insbesondere an High Solid Klarlacken, ausrüsten lassen als mit der gleichen Menge an üblichen und bekannten, flüssigen
5 Rheologiehilfsmitteln.

Die mit den neuen, flüssigen Rheologiehilfsmitteln ausgerüsteten, neuen Beschichtungsstoffe, Klebstoffe und Dichtungsmassen, insbesondere die neuen High Solid Klarlacke, sollen eine besonders hohe Lagerstabilität
10 haben. Ihre Standsicherheit soll besonders hoch sein, damit sie problemlos in hohen Schichtdicken appliziert werden können, ohne dass es zu einer Läuferbildung kommt.

Die neuen Beschichtungsstoffe sollen Beschichtungen, Klebschichten und
15 Dichtungen mit hervorragenden anwendungstechnischen Eigenschaften liefern. Insbesondere sollen die neuen High Solid Klarlacke Klarlackierungen mit besonders hohen Schichtdicken liefern, die einen hervorragenden Verlauf haben, frei von Oberflächenstörungen, wie Stippen, Läufer, Nadelstiche, Orangenhaut, Spannungsrisse
20 (Mudcracking) oder Krater sind und einen hervorragenden optischen Gesamteindruck (Appearance), eine hohe Kratzfestigkeit, eine hohe Witterungsstabilität und eine hohe Schweißwasserbeständigkeit aufweisen.

Dem gemäß wurden die neuen, flüssigen Rheologiehilfsmittel gefunden,
25 die

(A) mindestens ein Harnstoffderivat, herstellbar, indem man

(a1) mindestens eine Verbindung mit mindestens einer
30 Isocyanatgruppe mit

5 (a2) mindestens einem Reaktionspartner, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus primären und sekundären Monoaminen und Polyaminen sowie Wasser, in der Gegenwart

(a3) mindestens einer organischen Bismutverbindung als Katalysator umgesetzt; und

10 (B) mindestens einen Zusatzstoff

enthalten und die im Folgenden als »erfindungsgemäße Rheologiehilfsmittel« bezeichnet werden.

15 Außerdem wurde das neue Verfahren zur Herstellung von flüssigen Rheologiehilfsmitteln, enthaltend mindestens ein Harnstoffderivat (A) und mindestens einen Zusatzstoff (B), gefunden, bei dem man das Harnstoffderivat (A) durch die Umsetzung mindestens einer Verbindung (a1) mit mindestens einer Isocyanatgruppe mit mindestens einem
20 Reaktionspartner (a2), ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus primären und sekundären Monoaminen und Polyaminen sowie Wasser; in der Gegenwart mindestens einer organischen Bismutverbindung (a3) als Katalysator in mindestens einem flüssigen Zusatzstoff (B) herstellt und das im Folgenden als »erfindungsgemäßes Verfahren« bezeichnet wird.

25

Nicht zuletzt wurde die neue Verwendung der erfindungsgemäßen Rheologiehilfsmittel und der mit Hilfe des erfindungsgemäßen Verfahrens hergestellten, flüssigen Rheologiehilfsmittel zur Herstellung von neuen Beschichtungsstoffen, Klebstoffen und Dichtungsmassen gefunden, die im
30 Folgenden als »erfindungsgemäße Verwendung« bezeichnet wird.

Weitere Erfindungsgegenstände gehen aus der Beschreibung hervor.

Im Hinblick auf den Stand der Technik war es überraschend und für den
5 Fachmann nicht vorhersehbar, dass die Aufgabe, die der vorliegenden
Erfindung zugrunde lag mit Hilfe der erfindungsgemäßen
Rheologiehilfsmittel, des erfindungsgemäßen Verfahrens und der
erfindungsgemäßen Verwendung gelöst werden konnte.

10 Insbesondere war es überraschend, dass die erfindungsgemäßen
Rheologiehilfsmittel auch bei einem Gehalt an Harnstoffderivaten von
mehr als 10 Gew.-%, bezogen auf ein erfindungsgemäßes
Rheologiehilfsmittel, in einfacher Weise herstellbar, fließfähig und leicht
verarbeitbar waren.

15 Mit Hilfe der erfindungsgemäßen Rheologiehilfsmittel ließen sich größere
Mengen an Beschichtungsstoffen, Klebstoffen und Dichtungsmassen,
insbesondere an High Solid Klarlacken, ausrüsten als mit der gleichen
Menge an üblichen und bekannten, flüssigen Rheologiehilfsmitteln.

20 Die mit den erfindungsgemäßen Rheologiehilfsmitteln ausgerüsteten,
erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffe, Klebstoffe und
Dichtungsmassen, insbesondere die erfindungsgemäßen High Solid
Klarlacke, wiesen eine besonders hohe Lagerstabilität auf. Ihre
25 Standsicherheit war besonders hoch, sodass sie problemlos in hohen
Schichtdicken appliziert werden konnten, ohne dass es zu einer
Läuferbildung kam.

Die erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffe, Klebstoffe und
30 Dichtungsmassen lieferten erfindungsgemäße Beschichtungen,

Klebschichten und Dichtungen mit hervorragenden anwendungstechnischen Eigenschaften. Insbesondere lieferten die neuen High Solid Klarlacke Klarlackierungen mit besonders hohen Schichtdicken, die einen hervorragenden Verlauf hatten, frei von Oberflächenstörungen, wie Läufer, Nadelstiche, Orangenhaut, Spannungsrisse (Mudcracking) oder Krater waren und einen hervorragenden optischen Gesamteindruck (Appearance), eine hohe Kratzfestigkeit, eine hohe Witterungsstabilität und eine hohe Schwitzwasserbeständigkeit aufwiesen.

10 Die erfindungsgemäßen Rheologiehilfsmittel enthalten mindestens ein, insbesondere ein, Harnstoffderivat (A). Vorzugsweise ist das Harnstoffderivat (A) fest. Dabei kann es amorph, teilkristallin bzw. teilmorph oder kristallin sein. Bevorzugt ist es kristallin. Besonders bevorzugt ist das kristalline Harnstoffderivat (A) nadelförmig. Ganz
15 besonders bevorzugt ist das kristalline Harnstoffderivat (A) nadelförmig und zum Teil oder insgesamt helixartig verdreht. Insbesondere haben die Harnstoffderivat-Kristalle (A) eine Teilchengröße von 0,1 bis 6 µm. Speziell sind 80% der Harnstoffderivat-Kristalle (A) < 2 µm.

20 Die Harnstoffderivate sind herstellbar, indem man

(a1) mindestens eine Verbindung mit mindestens einer Isocyanatgruppe und vorzugsweise mindestens zwei, insbesondere zwei, Isocyanatgruppen mit

25

(a2) mindestens einem Reaktionspartner, ausgewählt aus der Gruppe,

- bestehend aus primären und sekundären Monoaminen, vorzugsweise primären Monoaminen; primären und

sekundären Polyaminen, vorzugsweise primären Diaminen;
sowie Wasser;

- insbesondere bestehend aus primären Monoaminen und primären Diaminen;

umsetzt.

Beispiele geeigneter Verbindungen (a1) sind aus den deutschen Patentanmeldungen

- DE 100 42 152 A 1, Seite 4, Abs. [0037], bis Seite 6, Abs. [0063], und
- DE 101 26 647 A 1, Seite 3, Abs. [0025], bis Seite 6, Abs. [0053],

bekannt.

Beispiele geeigneter Reaktionspartner (a2) sind ebenfalls aus den deutschen Patentanmeldungen

- DE 100 42 152 A 1, Seite 4, Absätze [0034] bis [0036], und
- DE 101 26 647 A 1, Seite 2, Absätze [0021] bis [0024],

bekannt.

Vorzugsweise werden die Verbindungen (a1) und (a2) in solchen Mengen miteinander umgesetzt, dass das Äquivalentverhältnis von Isocyanatgruppen zu Aminogruppen bei 2 : 1 bis 1 : 2, bevorzugt 1,6 : 1

bis 1 : 1,6 und insbesondere 1,2 : 1 bis 1 : 1,2 liegt.

Wenn Polyamine und Monoamine (a2) zugleich verwendet werden, liegt das Äquivalentverhältnis von Aminogruppen in den Polyaminen (a2) zu den Aminogruppen in den Monoaminen (a2) vorzugsweise bei 4 : 1 bis 1 : 2, bevorzugt 2 : 1 bis 1 : 1 und insbesondere 1,2 : 1 bis 1 : 1.

Erfindungsgemäß werden die Verbindungen (a1) und (a2) in der Gegenwart mindestens einer, insbesondere einer, organischen Bismutverbindung (a3) als Katalysator umgesetzt.

Grundsätzlich kommen als Katalysatoren alle organischen Bismutverbindungen (a3) in Betracht, die durch die Verbindungen (a1) und (a2) oder durch die Zusatzstoffe (B) nicht zersetzt werden oder deren Zersetzung nicht katalysieren. Vorzugsweise werden Bismutverbindungen (a3) verwendet, die in dem nachstehend beschriebenen Reaktionsmedium für die Umsetzung der Verbindungen (a1) und (a2) löslich sind,

Bevorzugt werden die organischen Bismutverbindungen (a3) aus der Gruppe, bestehend aus Bismutsalzen organischer Carbonsäuren und Komplexen des Bismuts mit Chelatbildnern, ausgewählt.

Bevorzugte organische Carbonsäuren sind aliphatische Carbonsäuren, besonders bevorzugt aliphatische Monocarbonsäuren, ganz besonders bevorzugt Monocarbonsäuren, die langkettige Alkylgruppen, vorzugsweise langkettige Alkylgruppen mit 6 bis 16, insbesondere 7 bis 10, Kohlenstoffatomen, enthalten.

Insbesondere werden die Monocarbonsäuren aus der Gruppe, bestehend aus Octancarbonsäure, 2-Ethylhexancarbonsäure und

Neodecancarbonsäure, ausgewählt.

Als Chelatbildner kommen grundsätzlich alle organischen Verbindungen, insbesondere nichtaromatischen Verbindungen, in Betracht, die
5 Chelatliganden zu bilden vermögen. Hierbei handelt es sich um organische Verbindungen mit mindestens zwei, insbesondere zwei, funktionellen Gruppen, die an Metallatome oder -ionen koordinieren können. Üblicherweise handelt es sich bei diesen funktionellen Gruppen um Elektronendonatoren, welche Elektronen an Metallatome oder -ionen
10 als Elektronenakzeptoren abgeben. Bevorzugt handelt es sich bei dem funktionellen Gruppen um Carbonylgruppen. Ergänzend wird auf Römpp Chemie Lexikon, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1989, Band 1, Seite 634, verwiesen. Besonders bevorzugt sind die Chelatbildner 1,3-Diketone. Insbesondere werden die 1,3-Diketone aus der Gruppe, bestehend aus
15 Acetylaceton, Acetessigsäureethylester, Tetramethylheptandion und Hexafluorpentandion, insbesondere aus Tetramethylheptandion und Hexafluorpentandion, ausgewählt.

Beispiele besonders vorteilhafter organischer Bismutverbindungen (a3)
20 sind demnach die Bismutsalze der Octancarbonsäure, 2-Ethylhexancarbonsäure und Neodecancarbonsäure sowie die Chelatkomplexe von Bismut mit Tetramethylheptandion und Hexafluorpentandion.

25 Der Gehalt der erfindungsgemäßen Rheologiehilfsmittel an den Harnstoffderivaten (A) kann breit variieren. Es ist ein besonderer Vorteil der erfindungsgemäßen Rheologiehilfsmittel, dass sie die Harnstoffderivate (A), bezogen auf ein erfindungsgemäßes Rheologiehilfsmittel, in einer Menge von mehr als 10 Gew.-%,
30 insbesondere mehr als 10 bis 20 Gew.-%, enthalten können.

- Die erfindungsgemäßen Rheologiehilfsmittel enthalten des Weiteren mindestens einen Zusatzstoff (B) und insbesondere mindestens zwei Zusatzstoffe (B). Der Zusatzstoff (B) oder mindestens einer der Zusatzstoffe (B) wird so ausgewählt, dass die erfindungsgemäßen Rheologiehilfsmittel flüssig sind. Vorzugsweise sind die erfindungsgemäßen Rheologiehilfsmittel Dispersionen, insbesondere Suspensionen, der Harnstoffderivate (A) in dem Zusatzstoff (B) oder mindestens einem der Zusatzstoffe (B). Vorzugsweise wird der Zusatzstoff (B) oder mindestens einer der Zusatzstoffe (B) so ausgewählt, dass sie auch als das flüssige Reaktionsmedium für die Umsetzung der Verbindungen (a1) und (a3) in der Gegenwart der organischen Bismutverbindungen (a3) dienen können.
- Insbesondere wird der Zusatzstoff (B) aus der Gruppe, bestehend aus Pigmenten, physikalisch, thermisch und/oder mit aktinischer Strahlung härtbaren, oligomeren und polymeren Bindemitteln, thermisch oder thermisch und mit aktinischer Strahlung härtbaren Vernetzungsmitteln, thermisch und/oder mit aktinischer Strahlung härtbaren Reaktiverdünnern, organischen Lösemitteln, UV-Absorbern, Lichtschutzmitteln, Radikalfängern, Entlüftungsmitteln, Slipadditiven, Polymerisationsinhibitoren, Entschäumern, Emulgatoren, Netz- und Dispergiermitteln, Haftvermittlern, Verlaufmitteln, filmbildenden Hilfsmitteln, Flammenschutzmitteln, Sikkativen, Trocknungsmitteln, Hautverhinderungsmitteln, Korrosionsinhibitoren, Wachsen und Mattierungsmitteln; ausgewählt, wobei die Auswahl derart erfolgt, dass flüssige Reaktionsmedien und die erfindungsgemäßen Rheologiehilfsmittel resultieren.
- Beispiele geeigneter Zusatzstoffe (B) sind aus den deutschen

Patentanmeldungen

- DE 100 42 152 A 1, Seite 3, Absätze [0019] bis [0030], Seite 6, Absätze [0064] bis [0066], und Seite 7, Abs. [0071], bis Seite 11, Abs. [0093], und
- DE 101 26 647 A 1, Seite 6, Absätze [0055] bis [0062] und [0065],

bekannt.

10

Die Herstellung der Harnstoffderivate (A) erfolgt vorzugsweise nach dem erfindungsgemäßen Verfahren durch die Umsetzung mindestens einer Verbindung (a1) mit mindestens einem Reaktionspartner (a2) in der Gegenwart mindestens einer organischen Bismutverbindung (a3) als Katalysator in mindestens einem flüssigen Zusatzstoff (B) als Reaktionsmedium. Vorzugsweise wird der Zusatzstoff (B) oder werden die Zusatzstoffe (B) so ausgewählt, dass bei der Umsetzung direkt die erfindungsgemäßen Rheologiehilfsmittel resultieren. Bevorzugte Reaktionsmedien enthalten als Zusatzstoffe (B) insbesondere organische Lösemittel und/oder flüssige, thermisch und/oder mit aktinischer Strahlung härtbare Reaktiverdünner und/oder Vernetzungsmittel sowie gegebenenfalls physikalisch, thermisch und/oder mit aktinischer Strahlung härtbare, oligomere und polymere Bindemittel und/oder Entschäumer, Emulgatoren und/oder Netz- und/oder Dipergiermittel, oder sie bestehen hieraus. Vorzugsweise werden sie in solchen Mengen angewandt, dass der vorstehend beschriebene Gehalt an Harnstoffderivaten (A) in den erfindungsgemäßen Rheologiehilfsmitteln resultiert.

Das Gewichtsverhältnis von Verbindungen (a1) und (a2) zu organischen Bismutverbindungen (a3) kann bei dem erfindungsgemäßen Verfahren

sehr breit variieren. Vorzugsweise werden die organischen Bismutverbindungen (a3) in einer Menge eingesetzt, die katalytisch wirkt, indes keine nachteiligen Änderungen in den resultierenden erfindungsgemäßen Rheologiehilfsmitteln hervorruft. Bevorzugt werden
5 die organischen Bismutverbindungen (a3) in einer Menge eingesetzt, dass das Molverhältnis von Isocyanatgruppen (NCO) in den Verbindungen (a1) zu Bismut (Bi) 300 : 1 bis 20 : 1, besonders bevorzugt 260 : 1 bis 25 : 1 und insbesondere 255 : 1 bis 30 : 1 beträgt.

- 10 Methodisch gesehen bietet das erfindungsgemäße Verfahren keine Besonderheiten, sondern kann wie in den deutschen Patentanmeldungen

- DE 100 42 152 A 1, Seite 3, Abs. [0068], und

- 15 - DE 101 26 647 A 1, Seite 6, Absätze [0067] bis [0068],

beschrieben, durchgeführt werden.

- 20 Die erfindungsgemäßen Rheologiehilfsmittel weisen ein besonders ausgeprägtes strukturviskoses Verhalten auf.

- Die erfindungsgemäßen Rheologiehilfsmittel sind außerordentlich breit anwendbar und insbesondere hervorragend zur Herstellung von Beschichtungsstoffen, Klebstoffen und Dichtungsmassen geeignet. Die
25 erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffe, Klebstoffe und Dichtungsmassen können physikalisch, thermisch, mit aktinischer Strahlung und thermisch und mit aktinischer Strahlung (Dual-Cure) härtbar sein.

Die erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffe, Klebstoffe und Dichtungsmassen können außer dem erfindungsgemäßen Rheologiehilfsmittel beispielsweise die in den deutschen Patentanmeldungen DE 199 24 171 A 1, Seite 5, Zeile 47, bis Seite 9, Zeile 32, im Detail beschriebenen Bestandteile enthalten. Die Beschichtungsstoffe, Klebstoffe und Dichtungsmassen können durch das in der deutschen Patentanmeldung auf Seite 9, Zeilen 33 bis 54, beschriebene Verfahren hergestellt werden. Beispiele geeigneter Substrate und Beschichtungsverfahren werden ebenfalls in der deutschen Patentanmeldung auf Seite 9, Zeile 55, bis Seite 10, Zeile 23, beschrieben. Beispiele geeigneter Verfahren für die thermische Härtung und die Härtung mit aktinischer Strahlung sind beispielsweise aus der internationalen Patentanmeldung WO 98/40170, Seite 17, Zeile 18, bis Seite 19, Zeile 20, bekannt. Ergänzend wird auf die deutsche Patentanmeldung DE 100 42 152 A 1, Seite 6, Abs. [0067], bis Seite 12, Abs. [0112], verwiesen.

Die erfindungsgemäßen strukturviskosen Beschichtungsstoffe werden vorzugsweise als Klarlacke, insbesondere als High Solid Klarlacke, und/oder als farb- und/oder effektgebende Beschichtungsstoffe für die Herstellung von Klarlackierungen sowie ein- und mehrschichtiger, farb- und/oder effektgebender, elektrisch leitfähiger, magnetisch abschirmender und/oder fluoreszierender Beschichtungen verwendet.

Die Stabilität der erfindungsgemäßen strukturviskosen Beschichtungsstoffe, Klebstoffe und Dichtungsmassen unter statischen und dynamischen Bedingungen, insbesondere die Ringleitungsstabilität, sowie das Ablaufverhalten bei der Applikation und der Härtung sind hervorragend.

- Demnach sind die erfindungsgemäßen strukturviskosen Beschichtungsstoffe, Klebstoffe und Dichtungsmassen hervorragend für die Beschichtung, das Verkleben und das Abdichten von Karosserien von Fortbewegungsmitteln und Teilen hiervon, Bauwerken und Teilen hiervon,
- 5 Türen, Fenstern, Möbeln, industriellen Kleinteilen, mechanischen, optischen und elektronischen Bauteilen, Coils, Container, Emballagen, Glashohlkörpern und Gegenständen des täglichen Bedarfs hervorragend geeignet.
- 10 Die aus den erfindungsgemäßen strukturviskosen Beschichtungsstoffen hergestellten erfindungsgemäßen Beschichtungen sind hart, kratzfest, witterungsstabil, chemikalienstabil und vor allem von einer außerordentlich hohen Brillanz.
- 15 Die aus den erfindungsgemäßen strukturviskosen Klebstoffen hergestellten Klebschichten verbinden auf Dauer die unterschiedlichsten hiermit verklebten Substrate. Es tritt auch unter klimatisch extremen Bedingungen und/oder stark schwankenden Temperaturen kein Verlust der Klebkraft ein.
- 20 Die aus den erfindungsgemäßen strukturviskosen Dichtungsmassen hergestellten Dichtungen dichten auf Dauer die hiermit abgedichteten Substrate auch in der Gegenwart stark aggressiver Chemikalien ab.
- 25 Somit sind die mit den erfindungsgemäßen Beschichtungen beschichteten, mit den erfindungsgemäßen Klebschichten verklebten und/oder mit den erfindungsgemäßen Dichtungen abgedichteten Substrate von einer außerordentlich langen Lebensdauer und einem besonders hohen Gebrauchswert, was sie bei der Herstellung und
- 30 Anwendung besonders wirtschaftlich macht.

Beispiele

Herstellbeispiel 1

5

Die Herstellung der Lösung eines thermisch härtbaren Methacrylatcopolymerisats

In einem geeigneten Reaktor, ausgestattet mit einem Rührer, zwei
10 Tropftrichtern für die Monomermischung und die Initiatorlösung,
Stickstoffeinleitungsrohr, Thermometer und Rückflusskühler, wurden 813
Gewichtsteile einer Fraktion aromatischer Kohlenwasserstoffe mit einem
Siedebereich von 158 - 172°C eingewogen. Das Lösemittel wurde auf 140
°C aufgeheizt. Nach Erreichen von 140 °C wurden eine
15 Monomermischung aus 483 Gewichtsteilen n-Butylmethacrylat, 663
Gewichtsteilen Styrol, 337 Gewichtsteilen Hydroxyethylmethacrylat und 31
Gewichtsteilen Methacrylsäure innerhalb von 4 Stunden, und eine
Initiatorlösung von 122 Gewichtsteilen t-Butylperethylhexanoat in 46
Gewichtsteilen des beschriebenen aromatischen Lösemittels innerhalb
20 von 4,5 Stunden gleichmäßig in den Reaktor dosiert. Mit der Dosierung
der Monomermischung und der Initiatoranlösung wurde gleichzeitig
begonnen. Nach Beendigung der Initiatordosierung wurde die
Reaktionsmischung zwei weitere Stunden auf 140 °C gehalten und
danach abgekühlt. Die resultierende Polymerlösung hatte einen
25 Feststoffgehalt von 65 Gew.-%, bestimmt in einem Umluftofen (1 h bei 130
°C). Sie wurde mit einer Mischung aus Methoxypropylacetat,
Butylglykolacetat und Butylacetat auf einen Feststoffgehalt von 53 Gew.-%
verdünnt. Die Lösung des Methacrylatcopolymerisats wurde als
organisches Medium zur Herstellung des Rheologiehilfsmittels verwendet.

30

Beispiel 1

Die Herstellung eines Rheologiehilfsmittels

- 5 In einem geeigneten Rührbehälter wurden 69,85 Gewichtsteile der Lösung des Methacrylatcopolymerisats des Herstellbeispiel 1, 8,03 Gewichtsteilen Benzylamin und 1,0 Gewichtsteile Bismutoctoat vorgelegt und mit einem Dissolver vermischt, sodass die Mischung 1 resultierte. In einem anderen Behälter wurden 6,29 Gewichtsteile mit 14,83 Gewichtsteilen Butylacetat
- 10 vermischt. Die resultierende Mischung 2 wurde während 4 Minuten zur Mischung 1 unter starkem Rühren zudosiert. Das resultierende Rheologiehilfsmittel wurde weitere zehn Minuten gerührt. Es wies ein ausgesprochen ausgeprägtes strukturviskoses Verhalten auf. Es war lagerstabil und hervorragend verarbeitbar, obwohl der Gehalt an
- 15 Harnstoffderivat (A), bezogen auf das Rheologiehilfsmittel, bei 14,32 Gew.-% lag. Wegen dieses hohen Gehalts mussten nur geringen Mengen an Rheologiehilfsmittel zur Herstellung von ausgeprägt strukturviskosen Beschichtungsstoffen eingesetzt werden.

20 Beispiele 2

Die Herstellung eines High Solid Klarlacks und einer farbgebenden Mehrschichtlackierung mit einer Klarlackierung

- 25 Es wurde ein High Solid Klarlack durch Vermischen der folgenden Bestandteile und Homogenisieren der resultierenden Mischung hergestellt:

- 54,5 Gewichtsteile eines üblichen und bekannten Methacrylatcopolymerisats (vgl. die deutsche Patentanmeldung DE
- 30 197 25 188 A 1, Seite 7, Zeilen 24 bis 37, »1.2 Acrylatharz B«);

2. Oktober 2003

- 19,1 Gewichtsteile eines handelsüblichen Melamin-Formaldehydharzes (Luwipal ® 018 der Firma BASF Aktiengesellschaft),
5
- 2,0 Gewichtsteile Butyldiglykol,
- 1,0 Gewichtsteile einer handelsüblichen, mit einem Amin blockierten Sulfonsäure (Nacure ® 2500 der Firma King Industries),
10
- 7,6 Gewichtsteile Methoxypropanol,
- 4,6 Gewichtsteile Ethylethoxypropionat,
- 0,7 Gewichtsteile eines handelsüblichen Lichtschutzmittels (Tinuvin ® 384 der Firma Ciba Specialty Chemicals),
15
- 0,6 Gewichtsteile eines weiteren handelsüblichen Lichtschutzmittels (Tinuvin ® 292 der Firma Ciba Specialty Chemicals),
20
- 0,3 Gewichtsteile eines handelsüblichen Additivs (Byk ® 390 der Firma Byk Chemie),
- 0,2 Gewichtsteile eines weiteren handelsüblichen Additivs (Byk ® 325 der Firma Byk Chemie),
25
- 4,8 Gewichtsteile Butylacetat und
- 4,6 Gewichtsteile des Rheologiehilfsmittels gemäß Beispiel 1.
30

Der High Solid Klarlack war unter statischen und dynamischen Bedingungen, insbesondere unter dynamischen Bedingungen in den Ringleitungen von Lackieranlagen, völlig stabil. Er wies ein ausgeprägtes strukturviskoses Verhalten auf und war dabei sehr leicht verarbeitbar.

- 5 Insbesondere konnte er hervorragend durch Spritzapplikation appliziert werden, wobei hohe Schichtdicken erreicht wurden, ohne dass es zu einer Läuferbildung kam.

- 10 Für die Herstellung einer farbgebenden Mehrschichtlackierung mit einer Klarlackierung, hergestellt aus dem High Solid Klarlack, wurden übliche und bekannte, mit einer Elektrotauchlackierung beschichtete Stahlprüftafeln verwendet. Die Stahlprüftafeln wurden zunächst mit einem handelsüblichen, wässrigen, schwarzen Füller der Firma BASF Coatings AG und nach dem Ablüften nass-in-nass mit einem handelsüblichen, 15 schwarzen Wasserbasislack der Firma BASF Coatings AG beschichtet. Abschließend wurde nach dem Ablüften der High Solid Klarlack nass-in-nass appliziert, wonach die drei Schichten während 45 Minuten bei 130 °C gemeinsam eingebrannt wurden.

- 20 Die resultierende Klarlackierung war brillant, hochglänzend, von einer hohen Abbildungsunterscheidbarkeit (DOI), kratzfest, witterungsbeständig, etch-beständig und von hoher Vergilbungsbeständigkeit und Beständigkeit gegenüber Schwitzwasser. Sie wiesen einen hervorragenden Verlauf auf und war frei von Oberflächenstörungen, wie Stippen, Läufer, Nadelstiche, 25 Orangenhaut, Spannungsrisse (Mudcracking) oder Krater. Insgesamt wies sie einen hervorragend optischen Gesamteindruck (Appearance) auf.

Patentansprüche

1. Flüssige Rheologiehilfsmittel, enthaltend

5 (A) mindestens ein Harnstoffderivat, herstellbar, indem man

(a1) mindestens eine Verbindung mit mindestens einer
Isocyanatgruppe mit

10 (a2) mindestens einem Reaktionspartner, ausgewählt aus
der Gruppe, bestehend aus primären und sekundären
Monoaminen und Polyaminen sowie Wasser, in der
Gegenwart

15 (a3) mindestens einer organischen Bismutverbindung als
Katalysator umsetzt; und

(B) mindestens einen Zusatzstoff.

20 2. Rheologiehilfsmittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet,
dass die organischen Bismutverbindung (a3) aus der Gruppe,
bestehend aus Bismutsalzen organischer Carbonsäuren und
Komplexen des Bismuts mit Chelatbildnern, ausgewählt sind.

25 3. Rheologiehilfsmittel nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet,
dass die organische Carbonsäuren aliphatische Carbonsäuren
sind.

4. Rheologiehilfsmittel nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet,
30 dass die aliphatischen Carbonsäuren Monocarbonsäuren sind.

5. Rheologiehilfsmittel nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Monocarbonsäuren langkettige Alkylgruppe enthalten.
- 5 6. Rheologiehilfsmittel nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass die langkettigen Alkylgruppen 6 bis 16 Kohlenstoffatome enthalten.
- 10 7. Rheologiehilfsmittel nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Monocarbonsäuren aus der Gruppe, bestehend aus Octancarbonsäure, 2-Ethylhexancarbonsäure und Neodecancarbonsäure, ausgewählt sind.
- 15 8. Rheologiehilfsmittel nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Chelatbildner nichtaromatische Verbindungen sind.
- 20 9. Rheologiehilfsmittel nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass die Chelatbildner mindestens zwei zur Koordination an Metallatome oder -ionen befähigte funktionelle Gruppen enthalten.
- 25 10. Rheologiehilfsmittel nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass die funktionellen Gruppen Elektronendonatoren sind.
11. Rheologiehilfsmittel nach Anspruch 9 oder 10, dadurch gekennzeichnet, dass zur Koordination an Metallatome oder -ionen befähigte funktionelle Gruppen Carbonylgruppen sind.
- 30 12. Rheologiehilfsmittel nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass die Chelatbildner 1,3-Diketone sind.

13. Rheologiehilfsmittel nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, dass die Diketone aus der Gruppe, bestehend aus Acetylaceton, Acetessigsäureethylester, Tetramethylheptandion und Hexafluorpentandion, ausgewählt sind.
- 5
14. Rheologiehilfsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, dass das Molverhältnis von Isocyanatgruppen (NCO) in den Verbindungen (a1) zu Bismut (Bi) in den organischen Bismutverbindungen (a3) 300 : 1 bis 20 : 1 beträgt.
- 10
15. Rheologiehilfsmittel nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, dass das Molverhältnis NCO : Bi = 260 : 1 bis 25 : 1.
- 15
16. Rheologiehilfsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 15, dadurch gekennzeichnet, dass sie das Harnstoffderivat (A) in einer Menge von, bezogen auf das Rheologiehilfsmittel, mehr als 10 Gew.-% enthalten.
- 20
17. Rheologiehilfsmittel nach Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, dass sie das Harnstoffderivat (A) in einer Menge von, bezogen auf das Rheologiehilfsmittel, mehr als 10 bis 20 Gew.-% enthalten.
- 25
18. Rheologiehilfsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 17, dadurch gekennzeichnet, dass das Harnstoffderivat (A) kristallin ist.
19. Rheologiehilfsmittel nach Anspruch 18, dadurch gekennzeichnet, dass die Harnstoffderivat-Kristalle (A) nadelförmig und zum Teil oder insgesamt helixartig verdreht sind.

20. Rheologiehilfsmittel nach Anspruch 18 oder 19, dadurch gekennzeichnet, dass die Harnstoffderivat-Kristalle (A) eine Teilchengröße von 0,1 bis 6 µm aufweisen.
- 5 21. Rheologiehilfsmittel nach Anspruch 20, dadurch gekennzeichnet, dass 80% der Harnstoffderivat-Kristalle (A) < 2 µm sind.
- 10 22. Rheologiehilfsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 21, dadurch gekennzeichnet, dass der Zusatzstoff (B) aus der Gruppe, bestehend aus Pigmenten, physikalisch, thermisch und/oder mit aktinischer Strahlung härtbaren, oligomeren und polymeren Bindemitteln; thermisch oder thermisch und mit aktinischer Strahlung härtbaren Vernetzungsmitteln, thermisch und/oder mit aktinischer Strahlung härtbaren Reaktiverdünnern, organischen
- 15 Lösemitteln, Wasser, UV-Absorbern, Lichtschutzmitteln, Radikalfängern, Entlüftungsmitteln, Slipadditiven, Polymerisationsinhibitoren, Entschäumern, Emulgatoren, Netz- und Dispergiermitteln, Haftvermittlern, Verlaufmitteln, filmbildenden Hilfsmitteln, Flammschutzmitteln, Sikkativen, Trocknungsmitteln,
- 20 Hautverhinderungsmitteln, Korrosionsinhibitoren, Wachsen und Mattierungsmitteln; ausgewählt ist.
23. Verfahren zur Herstellung von flüssigen Rheologiehilfsmitteln, enthaltend mindestens ein Harnstoffderivat (A) und mindestens
- 25 einen Zusatzstoff (B), gemäß einem der Ansprüche 1 bis 22, dadurch gekennzeichnet, dass man das Harnstoffderivat (A) durch die Umsetzung mindestens einer Verbindung (a1) mit mindestens einer Isocyanatgruppe mit mindestens einem Reaktionspartner (a2), ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus primären und
- 30 sekundären Monoaminen und Polyaminen sowie Wasser; in der

Gegenwart mindestens einer organischen Bismutverbindung (a3) als Katalysator in mindestens einem flüssigen Zusatzstoff (B) herstellt.

- 5 24. Verwendung der flüssigen Rheologiehilfsmittel gemäß einem der Ansprüche 1 bis 22 und der nach dem Verfahren gemäß Anspruch 23 hergestellten flüssigen Rheologiehilfsmittel für die Herstellung von Beschichtungsstoffen, Klebstoffe und Dichtungsmassen.
- 10 25. Verwendung nach Anspruch 24, dadurch gekennzeichnet, dass die Beschichtungsstoffe, Klebstoffe und Dichtungsmassen der Herstellung von Beschichtungen, Klebschichten und Dichtungen dienen.
- 15 26. Verwendung nach Anspruch 25, dadurch gekennzeichnet, dass die Beschichtungen, Klebschichten und Dichtungen dem Beschichten, Verkleben und Abdichten von Karosserien von Fortbewegungsmitteln und Teilen hiervon, Bauwerken und Teilen hiervon, Türen, Fenstern, Möbeln, industriellen Kleinteilen, mechanischen, optischen und elektronischen Bauteilen, Coils, Container, Emballagen, Glashohlkörpern und Gegenständen des täglichen Bedarfs dienen.
- 20

2. Oktober 2003

Zusammenfassung

Flüssige Rheologiehilfsmittel, enthaltend

5

(A) mindestens ein Harnstoffderivat, herstellbar, indem man

(a1) mindestens eine Verbindung mit mindestens einer
Isocyanatgruppe mit

10

(a2) mindestens einem Reaktionspartner, ausgewählt aus der
Gruppe, bestehend aus primären und sekundären
Monoaminen und Polyaminen sowie Wasser, in der
Gegenwart

15

(a3) mindestens einer organischen Bismutverbindung als
Katalysator umgesetzt; und

(B) mindestens einen Zusatzstoff;

20

Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung.

25

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.